

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

FR2159807

Patent number: FR2159807
Publication date: 1973-06-22
Inventor:
Applicant: INST FRANCAIS DU PETROL;; COMMISSARIAT
ENERGIE ATOMIQUE
Classification:
- international: C09D3/00; C08F29/00
- european: C08F279/02, C09D115/02
Application number: FR19710040702 19711112
Priority number(s): FR19710040702 19711112

Abstract not available for FR2159807

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.159.807

②1 N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

71.40702

BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②2 Date de dépôt 12 novembre 1971, à 10 h 30 mn.
Date de la décision de délivrance..... 28 mai 1973.
④7 Publication de la délivrance..... B.O.P.I. - «Listes» n. 25 du 22-6-1973.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 09 d 3/00//C 08 f 29/00.

⑦1 Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS,
1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92-Rueil-Malmaison et COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE
ATOMIQUE, résidant en France.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire :

⑤4 Nouvelles compositions de revêtement durcissables et/ou réticulables par irradiation et leurs
emplois.

⑦2 Invention de : Jean-Claude Mileo et Bernard Sillion.

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle :

La présente invention concerne de nouvelles compositions de revêtement durcissables et/ou réticulables par irradiation.

Elle concerne également l'utilisation de ces compositions, notamment dans la préparation de vernis, de liants pour peintures ou encres
5 d'imprimerie, de stratifiés ou d'objets moulés.

Elle concerne enfin un procédé de durcissement de ces compositions et les compositions durcies obtenues.

Le développement des accélérateurs d'électrons de moyenne énergie (200-750 KeV) a contribué depuis quelques années à accroître l'intérêt
10 d'un aspect particulier de la polymérisation induite par des radiations ionisantes: le durcissement des films de vernis ou peintures, comme en témoignent les nombreuses publications qui traitent de nouvelles formulations radiodurcissables. Dans la plupart des cas, ces vernis sont constitués par une solution
15 d'un polymère de faible masse moléculaire et renfermant des doubles liaisons éthyléniques, dans un monomère vinylique, comme par exemple une solution d'une résine de polyester insaturé, tel que le polyphthalomaléate de glycol, dans du styrène. Au cours de l'irradiation d'une telle solution, il se produit une copolymérisation réticulante (par pontage entre les chaînes du polymère au moyen des motifs du monomère, qui sert d'agent réticulant) qui conduit à l'obtention
20 d'un produit infusible et insoluble.

La présente invention a pour objet de fournir de nouvelles compositions durcissables par irradiation, dont le durcissement fait appel, non pas à une copolymérisation, mais à un phénomène de greffage réticulant.

Lorsque l'on irradie un polymère linéaire en présence d'un
25 monomère, les centres actifs créés sur le polymère initient la polymérisation du monomère. On obtient alors un polymère greffé, qui est ramifié mais non réticulé, qui possède généralement des propriétés différentes de celles des deux homopolymères, mais qui peut conserver une certaine solubilité dans leurs solvants communs. Cependant, si l'on emploie dans le mélange des monomères un dérivé difonctionnel ou polyfonctionnel, le copolymère greffé final sera réticulé
30 et insoluble. Il n'est donc pas nécessaire que le polymère linéaire de base soit insaturé, mais il est souhaitable qu'il soit porteur de certains groupements labiles permettant le greffage à des doses d'irradiation peu élevées.

On a découvert que le polybutadiène-1,2 amorphe chloré
35 pourrait avantageusement servir de polymère de base pour initier la polymérisation d'un monomère insaturé de manière à former un copolymère ramifié (ou réticulé, si le monomère est polyfonctionnel). On s'est aperçu de ce qu'il était également possible de greffer par irradiation un polymère insaturé sur le polybutadiène-1,2 amorphe chloré.

71 40702

2159807

Les compositions de revêtement de l'invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent (a) du polybutadiène-1,2 amorphe chloré et (b) au moins un constituant choisi parmi les monomères insaturés polymérisables et les polymères insaturés.

5 Le polybutadiène-1,2 amorphe chloré peut contenir, par exemple, de 30 à 73% en poids de chlore et, de préférence, de 40 à 65%.

Sa viscosité (mesurée sur une solution de 20 g de polymère dans 80 g de toluène, soit 20% en poids, à 25°C) pourra être comprise, par exemple, entre 5 et 130 centipoises et, de préférence, entre 10 et 90 centipoises.

10 Il peut être obtenu par diverses méthodes, par exemple, par la méthode décrite dans la demande de brevet français déposée par la demanderesse le 20 Novembre 1970 sous le n° 70/41 904: on fait réagir du chlore sur une solution de polybutadiène-1,2 amorphe dans un solvant organique, de préférence chloré, tel que, par exemple, le chloroforme, le chlorure de méthylène

15 ou le chlorobenzène.

Les monomères insaturés polymérisables qui peuvent être présents dans les compositions durcissables de l'invention sont des monomères insaturés mono ou polyfonctionnels (ils présentent un ou plusieurs groupements

20 $\text{CH}_2 = \underset{|}{\text{C}} -$).

On peut citer comme exemples: les α -oléfinés; les composés acryliques ou méthacryliques comme, par exemple, les acrylates et les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'éthyl-2-hexyle et de cyclohexyle, le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diméthacrylate de butylène glycol, le triméthacrylate de glycérol, le triméthacrylate de triméthylolpropane, le tétraméthacrylate de pentaérythritol, l'hexaméthacrylate de dipentaérythritol, l'acrylonitrile, les acides acrylique ou méthacrylique, le méthacrylate de (β ,diéthylamino)-éthyle ou le méthacrylate de glycidyle; les composés vinyliques comme, par exemple, les halogénures de vinyle ou de vinylidène,

25 tels que le chlorure de vinyle; l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le laurate de vinyle, le N-vinyl-caprolactame, le N-vinyl-butyrolactame, la N-vinylsuccinimide, la méthylvinylcétone, la vinylpyridine, le vinyl-isobutyl-éther, le styrène, le méthyl-styrène, le vinylnaphtalène ou le divinylbenzène; les composés allyliques comme, par exemple, l'alcool allylique, l'éther diallylique du triméthylolpropane, le cyanurate de triallyle ou le phtalate de

30 diallyle. On utilisera plus particulièrement l'acide acrylique, les méthacrylates de méthyle et de butyle, le styrène, le divinylbenzène ou le cyanurate de triallyle, seuls ou en mélanges.

Comme exemples de polymères (d'addition ou de condensation) qui peuvent être présents dans les compositions durcissables de l'invention, on peut citer les résines de type coumarone et coumarone-indène, les résines phénoliques, les résines maléïques, les résines acryliques, les résines viny-
5 liques, les résines alkydes modifiées, les copolymères butadiène-acrylonitrile, etc...

Les proportions des divers constituants des compositions de l'invention peuvent varier dans de larges limites. Par exemple, pour les compositions constituées de polybutadiène-1,2 amorphe chloré et d'un ou plu-
10 sieurs monomères insaturés polymérisables, le polybutadiène-1,2 amorphe chloré représente, de préférence, de 3 à 90% et, plus avantageusement, de 10 à 50% du poids de la composition globale.

Pour les compositions qui contiennent, à côté du polybutadiène-1,2 amorphe chloré, au moins un autre polymère, les proportions respecti-
15 ves des divers constituants dépendront des propriétés que l'on cherche à conférer à la composition, comme par exemple l'ignifugation, dans le cas où l'on utilise une résine polyester.

Entrent également dans le cadre de la présente invention, les compositions telles que décrites ci-dessus auxquelles sont ajoutés, par
20 exemple, des plastifiants, monomères ou polymères, des stabilisants, par exemple, anti-chaleur ou anti-U.V., ou encore divers pigments et charges.

Les compositions de l'invention peuvent être appliquées sur des substrats de nature variée (par exemple: bois, métal, verre ou matière
25 plastique), avant d'être soumises aux conditions de durcissement et/ou de réti- culation.

Si le monomère insaturé utilisé est solide, le mélange avec le polybutadiène-1,2 amorphe chloré peut être effectué à l'aide d'un sol-
vant commun, qui permettra aussi le filmage de la composition et qui sera éli-
miné par évaporation avant la phase de réticulation.

30 Les compositions de l'invention peuvent aussi se présenter sous forme de solutions, de plastisols ou d'organosols.

Elles sont susceptibles d'être durcies et/ou réticulées sous l'action d'un rayonnement ionisant, c'est-à-dire par greffage radiochimique. Il est préférable, mais pas indispensable, d'effectuer l'irradiation en
35 atmosphère pauvre en oxygène. On peut en effet opérer en atmosphère normale,

en utilisant des doses de rayonnement un peu plus élevées ou en employant des artifices technologiques bien connus (pellicule protectrice, etc...).

La méthode préférée de durcissement des compositions de l'invention consiste à soumettre celles-ci à l'action d'un faisceau d'élec-
5 trons d'énergie comprise entre, environ 100.000 et environ 750.000 électron-volts. Ces compositions pourront contenir des catalyseurs destinés à diminuer la dose nécessaire au durcissement comme, par exemple, des phosphines ou des arsines.

A titre de variante de la méthode de durcissement décrite
10 ci-dessus, on pourra utiliser d'autres formes de rayonnement comme, par exemple, les rayons γ , les rayons X ou encore les rayons U.V.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration et ne doivent en aucun cas être considérés comme limitatifs.

Exemple 1

15 On prépare une composition filmogène par dissolution de 3,0 g de polybutadiène-1,2 amorphe chloré (teneur en chlore 63,5 % en poids; viscosité d'une solution à 20% en poids dans le toluène à 25°C, 90 centipoises) dans 7,0 g de styrène. Le monomère représente donc 70% en poids de la composition. Cette solution est appliquée, à l'aide d'un filmographe, sur des panneaux d'acier inoxydable de
20 10 x 20 cm, en pellicules d'épaisseur moyenne d'environ 25 microns. Les panneaux sont soumis à l'action d'un faisceau d'électrons engendré par un accélérateur. Les conditions d'irradiation sont les suivantes :

	Energie moyenne du faisceau	: 500 kev
	Intensité du courant	: 80 micro ampères
25	Atmosphère	: air
	Distance fenêtre-échantillon	: 7,5 cm
	Vitesse du chariot	: 2,4 cm/sec.

Le revêtement est durci et n'est plus collant avec une dose de 5 Mrad, distribuée en 5 passages. Sa dureté au crayon, mesurée immédia-
30 tement après l'irradiation, est F.

Exemple 2

On répète la procédure de l'Exemple 1 sauf que la partie monomère (70% en poids de la composition globale) n'est plus constituée par du styrène pur, mais par un mélange en parts égales de styrène et de méthacrylate de méthyle.
35 Pour une dose de 5 Mrad, la dureté immédiate au crayon est F.

71 40702

2159807

Exemple 3

On répète la procédure de l'Exemple 1 sauf que la partie monomère (70% en poids de la composition globale) n'est plus constituée par du styrène mais par du méthacrylate de butyle. L'épaisseur moyenne des pellicules appliquées est d'environ 80 microns. Le revêtement n'est plus collant à partir d'une dose de 12 Mrad, distribuée en 12 passages. Sa dureté immédiate au crayon est F.

Exemple 4

On répète la procédure de l'Exemple 1 sauf que la partie monomère (70% en poids de la composition globale) n'est plus constituée par du styrène pur mais par un mélange de styrène (50% en poids de la composition globale), de divinylbenzène (15% en poids de la composition globale) et d'acide acrylique (5% en poids de la composition globale). Le revêtement n'est plus collant à partir d'une dose de 7 Mrad, distribuée en 7 passages. Sa dureté immédiate au crayon est H.

Exemple 5

On répète la procédure de l'Exemple 1, sauf que la partie monomère (70% en poids de la composition globale) n'est plus constituée par du styrène pur mais par un mélange de styrène (50% en poids de la composition globale) et de tri-allyle cyanurate (20% en poids de la composition globale). Pour une dose de 4 Mrad, la dureté immédiate au crayon est F.

Exemple 6

On dissout dans du benzène un mélange de polybutadiène-1,2 amorphe chloré (75% en poids) et de cyanurate de triallyle (25% en poids). La solution est appliquée, à l'aide d'un filmographe, sur des panneaux d'acier inoxydable de 10 x 20 cm. Le benzène est évaporé. L'épaisseur moyenne des pellicules sèches est d'environ 65 microns. Les panneaux sont ensuite irradiés comme dans l'exemple 1. Ils reçoivent une dose de 10 Mrad. Le revêtement montre alors une résistance exceptionnelle aux solvants tels que le toluène.

Exemple 7

On prépare une résine acrylique A comme suit :
Un mélange de 20,22 g d'acide sébacique (0,10 mole), 26,84 g de triméthylolpropane (0,20 mole), 0,100 g d'acide p.toluène sulfonique et 60 cm³ de benzène est chauffé au reflux jusqu'à élimination azéotropique, à l'aide d'un appareil de Dean et Stark, de la quantité théorique d'eau. Le diester formé est récupéré par évaporation sous pression réduite du benzène.

Un mélange de 43,46 g (0,10 mole) du diester ainsi préparé, 55,10 g (0,64 mole) d'acide méthacrylique, 0,080 g d'hydroquinone, 0,082 g d'oxyde cuivrique, 1,00 g d'acide p.toluène sulfonique et 120 cm³ de xylène est chauffé 3 heures au reflux avec élimination azéotropique de l'eau à l'aide d'un appareil de Dean et Stark.

Le xylène et l'excès d'acide méthacrylique sont éliminés par distillation sous pression réduite et le résidu constitue la résine A.

On prépare une composition filmogène à partir de :

- 10 4,5 g de polybutadiène-1,2 amorphe chloré
- 24,5 g de résine A
- 21,0 g de styrène

Cette solution est appliquée sur des panneaux d'acier inoxydable, à l'aide d'un filmographe. Les panneaux sont ensuite irradiés comme dans l'Exemple 1, sauf
15 que l'opération a lieu en atmosphère d'azote. Ils reçoivent une dose de 10 Mrad. Le revêtement a une dureté immédiate au crayon de 9 H.

71 40702

7

2159807

REVENDEICATIONS

- 1.- Nouvelle composition de revêtement caractérisée en ce qu'elle comprend (a) du polybutadiène-1,2 amorphe chloré et (b) au moins un constituant choisi parmi les monomères insaturés polymérisables et les polymères insaturés.
- 2.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend de 3 à 90% en poids de polybutadiène-1,2 amorphe chloré et de 10 à 97% en poids d'au moins un monomère insaturé polymérisable.
- 3.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un monomère insaturé polymérisable choisi parmi les hydrocarbures α -oléfiniques, les composés acryliques, les composés vinyliques et les composés allyliques.
- 4.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un monomère insaturé polymérisable choisi parmi l'acide acrylique, les méthacrylates de méthyle et de butyle, le styrène, le divinyl-benzène et le cyanurate de triallyle.
- 5.- Composition selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère insaturé choisi parmi les résines coumarone et coumarone-indène, les résines phénoliques, les résines maléïques, les résines acryliques, les résines vinyliques, les résines alkydes modifiées et les copolymères butadiène-acrylonitrile.
- 6.- Un procédé de préparation d'une composition durcie et/ou réticulée, caractérisé en ce que l'on soumet une composition de revêtement selon l'une des revendications 1 à 5 à l'action d'un rayonnement ionisant.
- 7.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on utilise un rayonnement ionisant d'énergie comprise entre environ 100.000 et environ 750.000 électron-volts.

COPY

71 40702

8

2159807

8.- Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que l'on opère sous atmosphère pauvre en oxygène.

9.- Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que l'on opère sous air.

10.- Une composition obtenue par un procédé selon l'une des revendications 6 à 9.
